Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf o-Nitrobenzaldehyd.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Hans Andreae

aus Burgbrohl, Reg.-Bez. Coblenz.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Bonn

Carl Georgi, Universitäts-Buchdruckerei und Verlag

1913.

Von der Fakultät angenommen den 29. Juli 1913.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547017_0005

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Privatdozenten Dr. A. Kliegl,

auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternahm, für die vielfache liebenswürdige Unterstützung mit Rat und Tat auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig erlaube ich mir,

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

für das mir stets bewiesene Wohlwollen herzlich zu danken.

Inhalt.

Seite

Einleitung 7
Allgemeiner Teil 10
Experimenteller Teil 24
Spaltung der Säuren A und B.
5-Chlor-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure.
1. Spaltung durch Säure 24
2. Spaltung durch Alkali 25
3-Chlor-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure
Spaltung durch Säure 26
Aufbau der Säuren A und B.
(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure 27
Chlorierung der (o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure . . . 28
Neutraler Körper $C_{14}H_7O_4N_2Cl$ 28
5-Chlor-3-Nitro-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure . . 30
Spaltung der 5-Chlor-3-Nitro-2-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure.
1. Spaltung durch Säure 31
2. Spaltung durch Alkali 34
5-Nitro-3-Chlor-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure . . . 36
5-Nitro-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure 38
3-Nitro-2-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure 39
5(?)-Oxy-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure 41
Acetylverbindung des 5(?)-Oxy-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäurelaktons 42
Kondensation von Nitrosobenzol mit o-Nitrobenzaldehyd durch Chlorwasserstoff. p-Chlorphenyl-o-Nitrobenzal-Isoxim 42
Darstellung des Isoxims aus o-Nitrobenzaldehyd und p-Chlor-Phenylhydroxylamin 44
Überführung des Isoxims in o-Nitrobenzal-4,2-Dichloranilin.
1. Durch Salzsäure 45
2. Durch Phosphorpentachlorid 46
4-Chlor-(o-Nitrobenzoyl)anilin 48

Einleitung.

Unter der Einwirkung von Chlorzink kondensiert sich Benzaldehyd mit Benzol zu Triphenylmethan[1]). Schwefelsäure dagegen vermag diese Kondensation erst dann zu bewirken, wenn man das Benzol durch das reaktionsfähigere Toluol[2]), oder den Benzaldehyd durch sein m- oder p-Nitroderivat ersetzt[3]). o-Nitrobenzaldehyd dagegen reagiert mit Benzol und konzentrierter Schwefelsäure in anderer, wenig glatter Weise. Als definierbares Reaktionsprodukt ist hier in erster Linie Phenylanthranil isoliert worden[4]). Um dieselbe Zeit, da A. Kliegl mit der Bearbeitung dieser Kondensation beschäftigt war, zeigten Zincke, Prenntzell und Siebert[5]), dass sich o-Nitrobenzaldehyd leicht und glatt durch Salzsäure oder Phosphoroxychlorid mit Dimethylanilin oder Phenolen zu chlor-substituierten Derivaten des Anthranils kondensieren lässt. Dadurch wurde A. Kliegl veranlasst, zu untersuchen, ob Phosphoroxychlorid auch eine Reaktion zwischen o-Nitrobenzaldehyd und aromatischen Kohlenwasserstoffen

---

1) Griepentrog, B. 19, 1876 (1886); A. 242, 329 (1887).

2) Kliegl, B. 38, 84 (1905).

3) Tschacher, B. 19, 2463 (1886); B. 21, 188 (1888). Bayer und Löhr, B. 23, 1621 (1890). Stolz, D.R.P. Nr. 40340.

4) Kliegl, B. 41, 1845 (1908).

5) Zincke und Prenntzell, B. 38, 4116 (1905). Zincke und Siebert, B. 39, 1930 (1906).

bewirke[1]). Bei den ersten Vorversuchen ergab sich ausser α,α'-Dichlor o,o'-Dinitrobenzyläther eine Verbindung indifferenten Charakters der Zusammensetzung $C_{14}H_7O_4N_2Cl$; es konnte auch bald dargetan werden, dass bei ihrer Bildung der aromatische Kohlenwasserstoff nicht beteiligt ist. Bei Wiederholung der Versuche mit grösseren Substanzmengen durch A. Kliegl und K. Haas stellte sich dann heraus, dass dabei, abgesehen von kleinen Mengen o-Nitrobenzalchlorid, weiterhin zwei isomere Säuren entstehen, denen die empirische Formel $C_{14}H_9O_5N_2Cl$ zukommt; K. Haas hat sie vorläufig durch die Bezeichnung A (Sm. 248°) und B (Sm. 225°) unterschieden. Die schon erwähnte Verbindung $C_{14}H_7O_4N_2Cl$ wurde dagegen infolge einer Abänderung des Aufarbeitungsverfahrens nicht mehr erhalten. Mit der Aufklärung der Konstitution der beiden Säuren beschäftigt sich ein Teil der Dissertation von K. Haas Es sei mir gestattet, seine hierfür hauptsächlich in Betracht kommenden Ergebnisse kurz zusammen zu fassen.

1. Der saure Charakter der beiden Verbindungen, die zweifelsohne aus je 2 Molekülen o-Nitrobenzaldehyd nach der Gleichung

$$6C_7H_5O_3N + POCl_3 = 3C_{14}H_9O_5N_2Cl + H_3PO_4$$

oder

$$2C_7H_5O_3N + HCl = C_{14}H_9O_5N_2Cl + H_2O$$

entstanden sind, hat seine Ursache in dem Vorhandensein einer Carboxylgruppe.

2. Jede der beiden Säuren enthält nur eine Nitrogruppe, woraus geschlossen werden muss, dass bei der Verknüpfung der beiden o-Nitrobenzaldehydmoleküle ein Stickstoffatom beteiligt ist.

---

1) Dissertation von Karl Haas, Tübingen 1911, S. 8 ff.

3. Das indifferente Verhalten des fünften Sauerstoffatoms, sowie die Fähigkeit der Verbindungen, mit Essigsäureanhydrid Laktone zu geben, machen es wahrscheinlich, dass eine säureamidartige Bindung — NH.CO bzw. N = COH — diese Verknüpfung vermittelt.

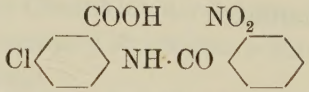
4. Das Halogen ist sehr fest, also wohl aromatisch gebunden, und seine verschiedene Stellung dürfte der Grund der Isomerie sein.

Auf Grund dieser Ermittelungen kam K. Haas zu dem Ergebnis, dass in den beiden Säuren Halogensubstitutionsprodukte der (o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure vorliegen.

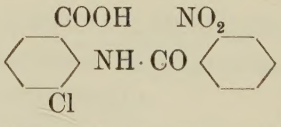
Der Zweck meiner Arbeit sollte nun zunächst sein, durch Spaltung und Aufbau die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung nachzuweisen und die Konstitution der Säuren damit sicher festzustellen; sie sollte ferner über die oben erwähnte Verbindung indifferenten Charakters Klarheit bringen und endlich, wenn möglich, einen Einblick in den Verlauf der Bildungsreaktion verschaffen.

Allgemeiner Teil.

Die Spaltung der beiden Säuren liess sich ausführen durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 170—180°. Dabei ergab Säure A o-Nitrobenzoesäure und p-Chloranilin, Säure B o-Nitrobenzoesäure und o-Chloranilin. Diese Chloraniline bilden sich offenbar aus primär entstehenden Chloranthranilsäuren durch Abspaltung von Kohlendioxyd. Damit ist nicht nur die Richtigkeit der von Haas über die Konstitution der beiden Säuren geäusserten Ansicht bewiesen, sondern auch der Platz, an dem sich das Chlor befindet, bestimmt: Die bisher als Säure A bezeichnete Verbindung ist 5-Chlor-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-benzoesäure



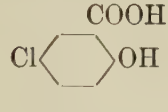
die Säure B 3-Chlor-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-benzoesäure.



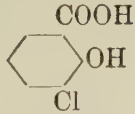
Die Aufspaltung der ersteren liess sich auch durch Erwärmen mit Kalilauge im Wasserbad bewirken, wobei neben o-Nitrobenzoesäure 5-Chloranthranilsäure vom Sm. 211° erhalten wurde.

Die Angaben über diese Säure in der Literatur weichen sehr voneinander ab. Sie ist zuerst dargestellt

worden von Cunze und Hübner[1]) durch Reduktion einer Nitrochlorbenzoesäure, welche sich beim Nitrieren von m-Chlorbenzoesäure ergeben hatte. Ihr Schmelzpunkt wird zu 148° angegeben, und ihre Konstitution als m-Chlor-o-amido-benzoesäure durch Überführung in eine Chlorsalicylsäure (Sm. 170—171°) erwiesen[2]). Für diese kommen folgende zwei Formeln in Betracht:



5-Chlor-salicylsäure

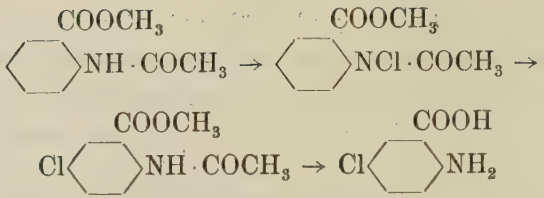


3-Chlor-salicylsäure

Später wurde die Hübnersche Chlorsalicylsäure von Hasse und Varnholt für identisch mit der aus p Chlorphenol und Tetrachlorkohlenstoff[3]) oder aus p-Chlorphenolnatrium und Kohlensäure[4]) erhältlichen 5-Chlor-salicylsäure erklärt, obwohl, abgesehen von kleinen Differenzen in den Schmelzpunkten (Hasse 167—168°, Varnholt 168°, Hübner und Brenken 172,5°), auch Unterschiede in den Eigenschaften der Baryumsalze konstatiert werden mussten[5]).

In neuerer Zeit ist eine zweite Säure, die als 5-Chloranthranilsäure in der Literatur aufgeführt wird, vom Sm. 211—212° von Freundler[6]) durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Acetylanthranilsäuremethylester, Umlagerung des zunächst entstehenden Stickstoffchlorids und Verseifung des sich dabei ergebenden Acetylchloranthranilsäuremethylesters dargestellt worden.

1) A. 135, 111 (1865).
2) Hübner und Weiss, B. 6, 175 (1873).
3) Hasse, B. 10, 2190 (1877).
4) Varnholt, J. pr. 36, 20 (1887).
5) Hasse, B. 10, 2191 (1877).
6) C. r. 143, 910 (1906).



Meine 5-Chloranthranilsäure, über deren Konstitution kein Zweifel mehr bestehen kann, ist dem Schmelzpunkt nach identisch mit der Säure von Freundler. Die von Hübner und Weiss beschriebenen o-Nitro-(o-Amido-, o-Oxy-)m-Chlor-Benzoesäuren dürften demnach die 1, 2, 3-Verbindungen sein[1]). Ich hoffte den strikten Beweis dafür durch alkalische Spaltung der Säure B erbringen zu können, wobei 3-Chloranthranilsäure hätte entstehen müssen; indes stellte sich heraus, dass hier Kalilauge auch bei mehrstündigem Kochen nicht angreift.

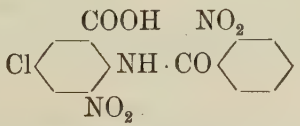
Für das durch diese Spaltung erhaltene Resultat konnte durch eine einwandfreie Synthese der Säuren A und B eine weitere Bestätigung erbracht werden. Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf acylierte Aniline entstehen bekanntlich zunächst Stickstoffchloride, die durch starke Säuren der Hauptsache nach in p-Chloranilide umgewandelt werden; in untergeordnetem Masse bilden sich daneben auch die o-Verbindungen, und diese stellen das einzige Reaktionsprodukt dar, wenn die Umlagerung nach der p-Stellung unmöglich ist. Mit Hilfe dieser, namentlich von Chattaway und Orton viel benutzten Methode, deren sich,

---

1) Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass die Hübnersche Chloranthranilsäure von Jourdan — B. 18, 1444 (1885) — zur Synthese von substituierten Diphenylamincarbonsäuren und Acridonderivaten benutzt worden ist, deren Formulierung nunmehr auch einer Korrektur wird unterworfen werden müssen.

wie schon erwähnt, auch Freundler zur Darstellung der 5-Chloranthranilsäure bedient hatte, habe ich aus o-Nitrobenzoylanthranilsäure als Hauptprodukt eine Verbindung gewonnen, die mit meiner Säure A identisch war; aber auch Säure B liess sich daneben in kleinen Mengen nachweisen. Mit dieser Synthese steht eine bequeme Darstellungsmethode für Säure A zur Verfügung, die ich zur Gewinnung des Materials für die weitere Untersuchung bevorzugte.

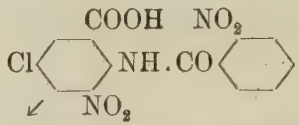
K. Haas hatte weiter bei seinen Versuchen beobachtet, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Säure A ein sehr schön krystallisierender Nitrokörper sich bildet. Es war vorauszusehen, dass dabei die Nitrogruppe in den Anthranilsäurekern, und zwar wohl in o-Stellung zur Amidogruppe eingetreten war. Ich habe versucht, auch hier den Konstitutionsbeweis durch Spaltung mit Säure zu führen; diese gestaltete sich indes nicht so einfach, wie in den bisher geschilderten Fällen, weil die primären Spaltungsprodukte, die Nitrochloranthranilsäure bzw. das Nitrochloranilin, unter den obwaltenden Versuchsbedingungen weitere Veränderungen in verschiedener Richtung erleiden. Immerhin gelang es, eine kleine Menge des Nitrochloranilins unverändert abzufassen, als 4-Chlor-2-Nitroverbindung zu identifizieren und dadurch zu erweisen, dass der Ausgangskörper, wie vermutet, 5-Chlor-3-Nitro-2-(o-Nitrobenzoyl)amidobenzoesäure



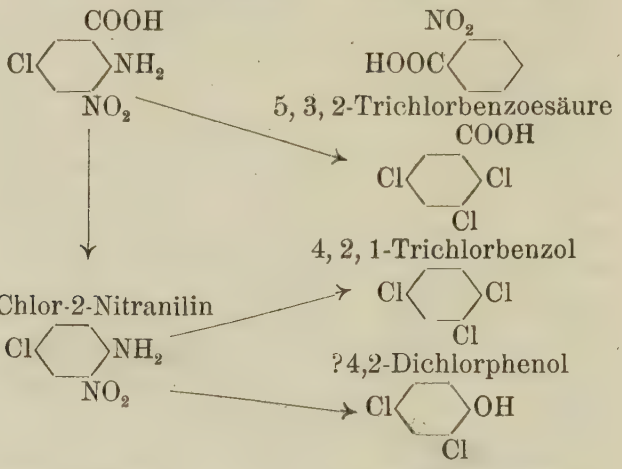
war. Weiter wurden bei dieser Spaltung ausser o-Nitrobenzoesäure isoliert 5, 3, 2-Trichlorbenzoesäure,

4, 2, 1-Trichlorbenzol und ein Phenol, in dem ich 4, 2-Dichlorphenol vermute; indes war von diesem zu wenig entstanden, als dass es mit Sicherheit hätte erkannt werden können. Die Spaltung verlief also nach folgendem Schema:

5-Chlor-3-Nitro-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure



5-Chlo-3-Nitro-Anthranilsäure — o-Nitrobenzoesäure



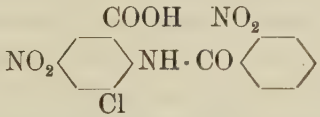
veränderliche — unveränderliche Reaktionsprodukte

Die noch unbekannte 5-Chlor-3-Nitro-Anthranilsäure konnte bei der alkalischen Spaltung des Nitrokörpers erhalten werden, zum Teil wird sie allerdings durch die Einwirkung des Alkalis gleich weiter verändert zu 5-Chlor-3-Nitro-Salicylsäure (Schmp. 164 bis 165°).

In Richters „Lexikon der Kohlenstoffverbindungen“ wird eine einzige Chlornitrosalicylsäure, und zwar als 5-Chlor(?)-Nitro-2-Oxybenzol-1-Carbonsäure, aufgeführt.

Sie schmilzt bei 162 bis 163° und ist von Smith und Peirce[1]) durch Nitrieren der m-Chlorsalicylsäure von Hübner und Brenken dargestellt worden. In ihrer diesbezüglichen Mitteilung erwähnen Smith und Peirce ohne Literaturangabe, dass vor ihnen schon Rogers aus der genannten m-Chlorsalicylsäure und Salpetersäure eine „Nitrochlorsäure" vom Sm. 151° erhalten habe, die indes mit der von ihnen beschriebenen nicht identisch sein könne. Über die Versuchsergebnisse von Rogers konnte nichts näheres ermittelt werden, seine Arbeit scheint nur als Dissertation publiziert worden zu sein. Bei der Unsicherheit, die schon bezüglich der Chlorsalicylsäure Hübners herrscht, lässt sich ohne nähere Untersuchung nicht feststellen, ob das Nitrierungsprodukt, das Smith und Peirce in Händen gehabt haben, mit meiner 5-Chlor-3-Nitro-Salicylsäure identisch ist.

Wie Säure A lässt sich auch ihr Isomeres durch Eintragen in Salpetersäure in einen Mononitrokörper überführen; nach dem Ergebnis der Untersuchung des Nitroderivates von Säure A kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass ihm die Konstitution einer 5-Nitro-3-Chlor-2-(o-Nitrobenzoyl)amidobenzoesäure zukommt.



Den Beweis hierfür wollte ich durch Chlorierung von 5-Nitro-(o Nitrobenzoyl)anthranilsäure mit unterchloriger Säure erbringen, indes waren alle meine diesbezüglichen Bemühungen vergeblich; ich erhielt stets das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

---

1) B. 13, 34 (1880).

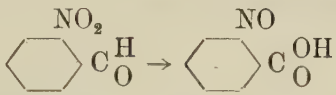
Die für diese fehlgeschlagenen Versuche nötige 5-Nitro-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure war noch nicht bekannt; sie wurde dargestellt durch Behandlung von (o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure mit Salpetersäure. Der Nachweis, dass sich dabei die 5-Nitroverbindung (Sm. 261—262°) ergibt, konnte durch Aufspaltung des Nitrierungsproduktes zu o-Nitrobenzoesäure und 5-Nitronathranilsäure geführt werden. Nitriert man die (o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure aber bei Gegenwart von Schwefelsäure, so entsteht von der genannten Nitrosäure nur wenig; als Hauptprodukt erhält man in diesem Falle eine (o-Nitrobenzoyl)-Nitroathranilsäure vom Sm. 193—194°, in der wohl die 3-Nitroverbindung vorliegen dürfte.

Die Konstitutionsaufklärung des eingangs erwähnten indifferenten Körpers $C_{14}H_7O_4N_2Cl$ gestaltete sich sehr einfach. Er lässt sich nämlich durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure unter Wasseraufnahme in die Säure B überführen. Ein durch diese Beobachtung veranlasster Vergleich mit dem aus der Säure B durch Wasserentziehung erhältlichen Lakton [1]) ergab, dass er mit diesem identisch ist.

Damit war die Konstitution sämtlicher bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf o Nitrobenzaldehyd entstandener Körper restlos aufgeklärt, und es handelte sich nun darum, einen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu gewinnen. o,o'-Dinitro-α,α'-Dichlor-Benzyläther und o-Nitrobenzalchlorid, deren Anwesenheit unter den Reaktionsprodukten von Haas wie von mir wiederholt beobachtet worden ist, spielen wohl kaum die Rolle von Zwischenprodukten; zu dieser Überzeugung brachten mich verschiedene Ver-

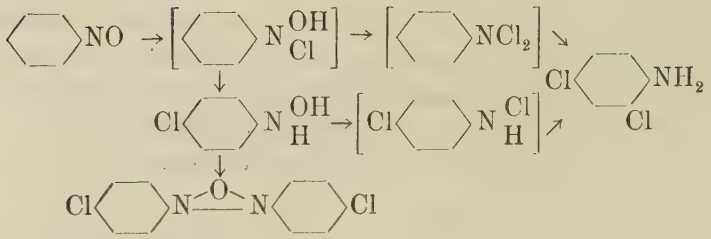
1) K. Haas, Dissertation S. 39.

suche, deren negative Ergebnisse gegen eine solche Annahme sprechen. Ich glaube vielmehr, dass die Bildung der Chlor-(o-Nitrobenzoyl) anthranilsäuren eingeleitet wird durch eine teilweise Umlagerung des o-Nitrobenzaldehyds in o-Nitrosobenzoesäure,

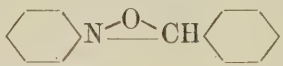


deren reaktionsfähige Nitrosogruppe den Anlass zu weiteren Umsetzungen gibt. Diese Umlagerung, die eine intramolekulare Oxydation darstellt, ist allerdings bis jetzt nur durch Belichtung von o Nitrobenzaldehyd realisiert worden; indes erscheint es wohl möglich, dass sie auch unter anderen Umständen erfolgen kann. Da bei der Entstehung der Chlor-(o Nitrobenzoyl)anthranilsäuren ebenfalls eine intramolekulare Oxydation stattfinden muss, so war es naheliegend, einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Vorgängen zu vermuten. Die gebildete Nitrosobenzoesäure müsste aber in meinem Falle sofort durch den im Phosphoroxychlorid vorhandenen oder etwa aus ihm bei unbedeutenden Nebenreaktionen gebildeten Chlorwasserstoff in ähnlicher Weise wie Nitrosobenzol in Reaktion treten. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Nitrosobenzol haben Bamberger, Büsdorf und Szolaysky [1]) studiert und dabei eine Reihe von Produkten erhalten, die ihnen gestatteten, den Verlauf der Reaktion folgendermassen zu interpretieren:

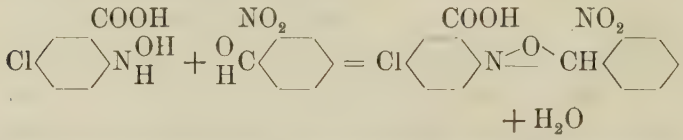
1) B. 32, 210 (1899).



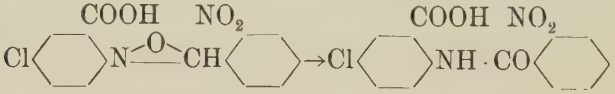
Analog könnte aus o-Nitrosobenzoesäure und Chlorwasserstoff eine 5 Chlor-2-Hydroxylamino-benzoesäure (entsprechend p-Chlorphenylhydroxylamin) entstehen. Da aber Alkyl- und Aryl-hydroxylamine sich mit aromatischen Aldehyden zu Isoximen, Substanzen vom Typus



kondensieren[1]), so müsste auch die Hydroxylaminochlorbenzoesäure sich mit noch unverändertem o-Nitrobenzaldehyd zu 5-Chlor-2 (o-Nitrobenzal)phenylisoxim-1-Carbonsäure vereinigen.



Das dabei gebildete Wasser würde auf Phosphoroxychlorid zersetzend einwirken und neuen, die Reaktion fördernden Chlorwasserstoff liefern. Das genannte Isoxim aber unterscheidet sich von der 5-Chlor (o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure in der Zusammensetzung gar nicht, in der Konstitution nur ein wenig. Ich glaubte die Möglichkeit, dass es sich in diese umlagern würde,



1) Bamberger, B. 27, 1556 (1894).

um so eher in Betracht ziehen zu dürfen, als ich vom Methylbenzalisoxim angegeben fand[1]), dass es durch Phosphorpentachlorid „in normaler Weise“ in das entsprechende Säureamid umgewandelt werde.

Ganz analog liesse sich auch die Entstehung der 3-Chlor-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure erklären, sofern nur aus o-Nitrosobenzoesäure und Chlorwasserstoff neben der 5-Chlor-2-Hydroxylaminobenzoesäure auch die 3 Chlorverbindung gebildet würde.

Um die Richtigkeit dieser Hypothese zu prüfen, habe ich Versuche angestellt, zu denen ich aber nicht o-Nitrosobenzoesäure, sondern Nitrosobenzol benutzte; es geschah dies aus dem Grunde, weil die Darstellung grösserer Mengen o Nitrosobenzoesäure bei unseren klimatischen Verhältnissen sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, während das Nitrosobenzol leicht zugänglich ist.

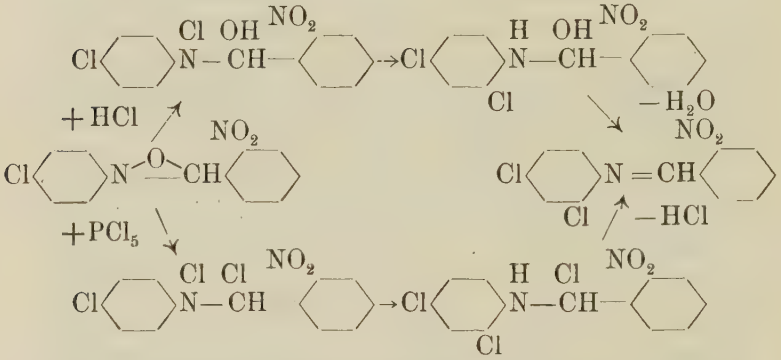
Es konnte zunächst gezeigt werden, dass durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Lösung äquimolekularer Mengen von Nitrosobenzol und o-Nitrobenzaldehyd in kaltem Eisessig tatsächlich ziemlich glatt, wie ich erwartet hatte, p-Chlorphenyl-(o-Nitrobenzal)isoxim gebildet wird.

$$C_6H_5NO + CHO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + HCl =$$
$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot N\!\!<\!\!\begin{matrix} \\ O \end{matrix}\!\!>\!\!CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + H_2O$$

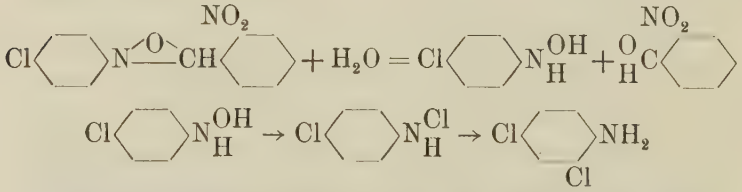
Dies verwandelt sich auch beim Erwärmen mit Eisessig Chlorwasserstoffsäure oder unter der Einwirwirkung von Phosphorpentachlorid in einen anderen Körper, der indes mit dem zum Vergleich dargestellten p-Chloranilid der o-Nitrobenzoesäure nicht identisch war, auch gar nicht dessen Zusammensetzung aufwies, und in der Folge als o-Nitrobenzal-

1) Beckmann und Netscher, A. 365, 208 (1909).

4,2-Dichloranilin erkannt wurde. Es hatte also die Reaktion zwischen Chlorwasserstoff bzw. Phosphorpentachlorid und dem Isoxim nach folgendem Schema stattgefunden:



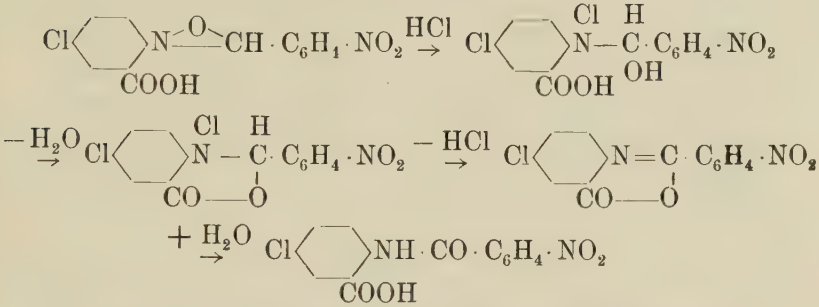
Das dabei beobachtete Auftreten geringer Mengen 4,2-Dichloranilin und o-Nitrobenzaldehyd erklärt sich aus dem Stattfinden einer Nebenreaktion, bei welcher das Isoxim in o-Nitrobenzaldehyd und p-Chlorphenylhydroxylamin gespalten wird [1]); letzteres geht dann unter der Einwirkung des Chlorwasserstoffs in 2,4-Dichloranilin über.



Es gelang mir also nicht, die Umlagerung des Isoxims zum Säureanilid zu verwirklichen Trotzdem glaube ich die aufgestellte Hypothese noch nicht ganz verwerfen zu müssen. Vielleicht spielt gerade die o-ständige Carboxylgruppe bei der gewünschten Um-

1) Bamberger, B. 27, 1556 (1894).

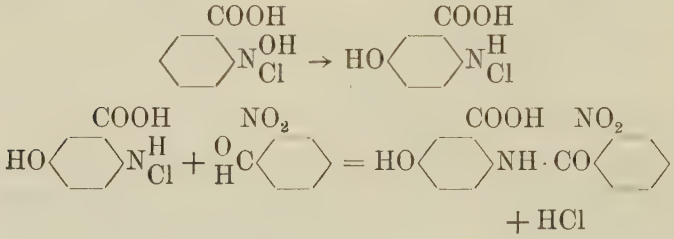
lagerung eine bosondere Rolle. Die folgenden Formelbilder zeigen, inwiefern sie einen anderen Verlauf der Reaktion als bei dem von mir zu dem Umlagerungsversuch benutzten Isoxim bewirken könnte.



Das Auftreten des Laktons der 3-Chlor-(o-Nitrobenzoyl-)anthranilsäure unter den Reaktionsprodukten ist wohl ein Moment, das sich zugunsten dieser Auffassung anführen liesse. Herr Dr. Kliegl beabsichtigt daher auch weitere Versuche in dieser Richtung unter Verwendung von o-Nitroso- oder o-Hydroxylaminobenzoesäure anstellen zu lassen.

Bei der Bildung meiner Chlor-(o-Nitrobenzoyl)-anthranilsäuren gelangt das Chlor — darüber kann wohl kein Zweifel bestehen — jedenfalls auf dem Wege über den Stickstoff in den Kern, und diesem Umstand wird die gegebene Erklärung in durchaus ungezwungener Weise gerecht. Bei der wiederholten Darstellung der Chlor (o-Nitrobenzoyl)anthranilsäuren aus o-Nitrobenzaldehyd ist übrigens noch eine Beobachtung gemacht worden, die sich ohne Annahme der intermediären Bildung von Nitrosobenzoesäure kaum erklären lässt. Es wurde nämlich gefunden, dass den Chlor-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäuren noch eine dritte, chlorfreie Säure beigemengt ist. Ihre Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_6N_2$ weist darauf hin, dass hier eine Oxy-(o-

Nitrobenzoyl)anthranilsäure vorliegt. Mit dieser Auffassung stimmt überein, dass die Verbindung bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ausser der Laktonbildung auch noch eine Acetylierung erleidet. Da es kaum denkbar ist, dass in einer der Chlor-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäuren das Chlor nachträglich durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden ist, so kann diese nur infolge einer Umlagerung vom Stickstoff aus in den Benzolkern geraten sein, etwa auf folgende Weise:



Als Stütze für diese Erklärung darf vielleicht angeführt werden, dass Bamberger, Büsdorf und Szolaysky [1]) unter den Produkten der Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Halogenwasserstoffsäuren auch Spuren von Amidophenolen beobachtet zu haben glauben.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass vor einiger Zeit Hatzig [2]) in einer noch ungeklärten Reaktion Nitrobenzoylanthranilsäuren erhalten hat, indem er die durch Kondensation von Nitrobenzylchloriden mit Nitrobenzaldehyden entstehenden Stilbenoxyde mit alkoholischer Salzsäure behandelte und die sich dabei ergebenden Ester unbekannter Konstitution mit wässe-

1) B. 32, 217 (1899).

2) Über die Kondensationen von o-Nitrobenzal- und o-Nitrobenzylchlorid mit o- und m-Nitrobenzaldehyden. Dissertation, Strassburg i. E. 1909.

riger Salzsäure spaltete. Ich finde indes keinen Anhaltspunkt, der gestattete diese Reaktion mit der Bildung meiner Chlor-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäuren in kausalen Zusammenhang zu bringen.

Zum Schluss sei noch an Hand der folgenden Zusammenstellung auf den Einfluss hingewiesen, den die Einführung negativer Substituenten in den Anthranilsäurekern der o-Nitrobenzoylanthranilsäure auf den Schmelzpunkt ausübt. Die 5 Substitutionsprodukte schmelzen durchweg höher, die 3-Derivate niedriger als die o-Nitrobenzoylanthranilsäure, und zwar ist die durch die Nitrogruppe bewirkte Erhöhung bzw. Erniedrigung des Schmelzpunktes wesentlich beträchtlicher als die durch Chlor (resp. Hydroxyl) veranlasste.

	o-(Nitrobenzoyl)-	
	Anthranilsäure	Sm. 238—239°
3-Nitro-	„	„ 193—194°
3-Chlor-	„	„ 225°
5-Nitro-	„	„ 261—262°
5(?)-Oxy-	„	„ 255—260°
5 Chlor-	„	„ 248°
3-Nitro-5-Chlor-	„	„ 197—198°
3-Chlor-5 Nitro-	„	„ 240°

Weiterhin haben sich sämtliche 3-Substitutionsprodukte als leichter löslich erwiesen wie die 5-Derivate. Dass diese meist in derben Krystallen krystallisieren, erstere stets in feinen Nadeln, mag Zufall sein.

Experimenteller Teil.

Spaltung der Säuren A und B.

5-Chlor-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure, (Säure A, Sm. 248°).

1. Spaltung durch Säure.

Die Säure wurde mit konzentrierter Salzsäure (sp. G. 1, 4; 3 ccm auf je 1 g Substanz) in geschlossenem Rohr drei Stunden auf 170—180° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt die Bombe feine nadelförmige Krystalle und eine braune Lösung; beim Öffnen zeigte sich starker Druck. Die Krystalle wurden nach dem Verdünnen des Bombeninhalts mit etwas Wasser abgesaugt und aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Nadeln, Sm. 147°; Mischprobe mit o-Nitrobenzoesäure Sm. 147°.

Das salzsaure Filtrat von der o-Nitrobenzoesäure schied beim Eindampfen auf dem Wasserbad starke Nadeln ab, die abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen und im Vakuum über Ätzkali getrocknet wurden. Ihre wässerige Lösung ergab auf Zusatz von Natriumacetat ein schweres, anilinartig riechendes Öl, während Natronlauge oder Ammoniak eine weisse Fällung bewirkte. Die Base erwies sich mit Wasserdampf leicht flüchtig, wovon zur Reindar-

stellung Gebrauch gemacht wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz sie bei 70°, eine Mischprobe mit p-Chloranilin ergab keine Schmelzpunktsdepression.

In der salzsauren Mutterlauge vom p Chloranilinchlorhydrat konnte keine Chloranthranilsäure, sondern nur p Chloranilin nachgewiesen werden. Dieser Anteil war auch nach der Wasserdampfdestillation nicht vollständig fest zu bekommen, lieferte aber bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure den Schmelzpunkt des Acet-p-Choranilids, 178—179°, aufwies.

Die Spaltung der Säure A durch konzentrierte Salzsäure ergibt also nur o-Nitrobenzoesäure und p-Chloranilin, wodurch ihre Konstitution als 5-Chlor-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure festgelegt ist.

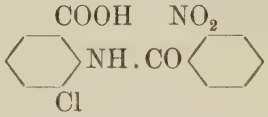
2. Spaltung durch Alkali.

2 g Säure wurden mit 20 ccm 2 n-Kalilauge zwei Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen auf 0° schied sich ein farbloses Salz ab, das abgesaugt, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure zerlegt wurde. Die freie Säure ist in Wasser und Benzol auch in der Wärme ziemlich schwer löslich, leichter wird sie von Toluol und Xylol aufgenommen. Gross ist ihre Löslichkeit in Äther, heissem Alkohol und Eisessig. Aus diesem krystallisiert sie beim Erkalten von selbst wieder aus, aus Alkohol erst auf Zusatz von Wasser. Alle Lösungen weisen eine mehr oder weniger ausgeprägte blauviolette Fluoreszenz auf. Der Schmelzpunkt der in farblosen Nadeln krystallisierenden Säure (0,9 g Reinausbeute) wurde bei 211° gefunden, was mit der Angabe

Freundlers[1]) über den Schmelzpunkt der 5-Chloranthranilsäure gut übereinstimmt.

Das alkalische Filtrat vom 5-chloranthranilsauren Kali wurde durch Salzsäure ausgefällt. Die Fällung zeigte, nachdem sie einmal aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert war, den Sm. 135—140°, der auf 147° stieg, nachdem die Substanz mit konzentrierter Salzsäure ausgezogen und nochmals aus Wasser umkrystallisiert worden war. Durch eine Mischprobe wurde die Säure als o-Nitrobenzoesäure identifiziert. Reinausbeute 0,6 g.

3-Chlor-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure (Säure B, Sm. 225°).



Spaltung durch Säure.

Die Säure wurde mit der 14-fachen Gewichtsmenge konzentrierter Salzsäure (sp. G. 1,4) zwei Stunden auf 170—180° erhitzt. Das Aussehen und Verhalten des Bombeninhalts war ganz analog wie bei der Spaltung der Säure A. Es ergab sich wiederum o-Nitrobenzoesäure und eine Base, die auch nach der Reinigung durch Wasserdampfdestillation beim Abkühlen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Ich nahm sie in Äther auf, trocknete mit Natriumsulfat und behandelte den nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibenden Rückstand mit Acetylchlorid. Das Acetylierungsgemisch schied auf Zugabe von Wasser ein gelbliches Öl ab, das beim Abkühlen und

1) C. r. 143, 910 (1906).

Reiben fest wurde. Als seine heisse Lösung in wenig Benzol mit Ligroin (Sd. 70–85°) versetzt wurde, schieden sich beim Erkalten lange, breite, weisse Nadeln aus, deren Schmelzpunkt, ursprünglich 83—84°, sich beim Liegen über Ätzkali im Vakuum auf 87° erhöhte. Die Substanz war also Acet-o-Chloranilid, für das in der Literatur der Schmelzpunkt 87—88° angegeben wird. Damit ist bewiesen, dass die Säure B 3-Chlor-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure ist.

Aufbau der Säuren A und B.

(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure.

Ich fand es vorteilhafter, zur Darstellung dieser Säure statt des von Hans Meyer[1]) angegebenen Verfahrens folgende Arbeitsweise zu benützen: Das aus 82 g trockner o-Nitrobenzoesäure und 100 g Phosphorpentachlorid erhaltene o-Nitrobenzoylchlorid lässt man unter Turbinieren zu einer Lösung von 67 g technischer Anthranilsäure und 200 g Krystallsoda in $1^1/_4$ Liter Wasser tropfen; die Temperatur wird dabei zwischen 10 und 15° gehalten. Sollte gegen Ende des Eintragens die Lösung sauer werden, so wird 12%ige Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion zugesetzt. Eine Abscheidung von fester Substanz kann ruhig unbeachtet gelassen werden, doch sorge man durch gutes Turbinieren dafür, dass darunter keine grösseren Klumpen vorhanden sind. Nach beendeter Benzoylierung wird das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Salzsäure als hellbrauner Niederschlag ausgefällt; es wird mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Rohausbeute 140 g, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Toluolgemisch 125 g = 90% der Theorie.

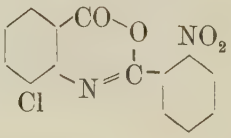
1) A. 351, 273 (1907).

Chlorierung der (o-Nitrobenzoyl)-anthranilsäure.

Man bringt 50 g (o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure und 25 g Krystallsoda in 1,3 Liter Wasser zur Auflösung, kühlt auf 0° ab und vermischt dann unter Umrühren mit einer ebenfalls gut gekühlten Lösung von unterchloriger Säure, die man sich vorher nach den Angaben von E. E. Slosson[1]), ausgehend von 100 g Krystallsoda und 0,6 Liter Wasser, bereitet hat. Das Gemisch wird nach zweistündigem Stehen bei 0° mit Salzsäure angesäuert. Nach 12 Stunden saugt man den anfangs halb weichen, allmählich aber fest gewordenen Niederschlag ab und verreibt ihn mit 50 ccm stark gekühltem Alkohol. Dabei geht die in geringer Menge entstandene Säure B in Lösung. Das in Alkohol schwer Lösliche krystallisiert man aus Eisessig um. Ausbeute 30 g = 54% der Theorie. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt zunächst bei 243—245°, steigt aber bei weiterem Umkrystallisieren auf den der reinen 5-Chlor-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure (Mischprobe).

Der Rückstand, den der alkoholische Auszug beim Eindampfen zur Trockne hinterlässt, krystallisierte aus 50%iger Essigsäure in feinen, verfilzten Nadeln vom Sm. 220—22°. Es wurden davon 3,6 g erhalten; eine Mischprobe ergab Identität mit Säure B.

Neutraler Körper $C_{14}H_7O_4N_2Cl$ = Lakton der 3-Chlor-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure.



1) B. 28, 3268 (1895).

Will man diese Verbindung bei der Darstellung der Chlor-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäuren isolieren, so ist es empfehlenswert, das Erhitzen der Chloroformlösung von o-Nitrobenzaldehyd mit Phosphoroxychlorid nur 12 bis höchstens 24 Stunden lang vorzunehmen. Das Reaktionsgemisch wird in diesem Falle in der Weise aufgearbeitet, dass man den Inhalt der Einschmelzrohre zunächst mit Äther verdünnt, wodurch die Abscheidung eventuell vorhandenen α,α′-Dichlor-o,o′-Dinitro-Benzyläthers bewirkt wird. Diesen filtriert man ab und schüttelt die Chloroform-Ätherlösung zuerst zur Zerstörung des Phosphoroxychlorids mit kaltem Wasser durch, behandelt sie dann mit Sodalösung, um die Säuren auszuziehen, und entfernt endlich aus ihr den unveränderten o-Nitrobenzaldehyd durch Bisulfit. Der Rückstand, den die getrocknete ätherische Lösung beim Abdestillieren ergibt, ist in heissem Eisessig leicht löslich; beim Erkalten scheidet sich der gewünschte Körper in feinen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln vom Sm. 183° ab.

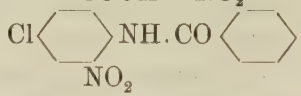
1,8 g davon wurden fein gepulvert und mit konzentrierter Salzsäure drei Stunden lang in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Steigrohr gekocht. Dabei trat augenscheinlich eine Veränderung ein, denn die in der Salzsäure suspendierte Substanz wurde auffällig voluminöser. Das Reaktionsprodukt, 1,8 g, saugte ich nach dem Erkalten über Asbest ab und wusch es mit heissem Wasser. Es löste sich bei gelindem Erwärmen mit verdünnter Sodalösung leicht und vollständig auf und liess sich durch Mineralsäuren aus dieser Lösung wieder abscheiden. Durch Schmelzpunkt und Mischprobe konnte die Substanz nunmehr als Säure B erkannt werden.

Dieser Befund veranlasste mich, die Verbindung

$C_{14}H_7O_4N_2Cl$ mit dem durch Essigsäureanhydrid aus Säure B erhältlichen Lakton zu vergleichen. Dabei konnte in allen Punkten — Löslichkeitsverhältnissen, Krystallform und Schmelzpunkt — Übereinstimmung konstatiert werden.

Es sei hier noch erwähnt, dass sich bei einem zweiten Versuch, dies Lakton aus dem Körpergemisch, wie es die Reaktion zwischen o-Nitrobenzaldehyd und Phosphoroxychlorid ergibt, zu isolieren, ein uneinheitliches Präparat erhalten wurde, das bei der Aufspaltung mit Salzsäure neben Säure B auch eine Kleinigkeit Säure A lieferte.

5-Chlor-3-Nitro-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure.



Die Verbindung wurde von K. Haas[1]) durch dreistündiges Erhitzen der 5-Chlor-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure mit konzentrierter Salpetersäure (sp. G. 1,4) im Wasserbade dargestellt. Wesentlich bessere Ausbeuten erzielt man nach folgendem Verfahren:

10 g fein gepulverte Säure werden in kleinen Portionen unter Umrühren in 50 ccm rauchende Salpetersäure (sp. G. 1,5), die durch eine Kältemischung auf mindestens -10^0 abgekühlt ist, eingetragen. Dann lässt man das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde in der Kältemischung verweilen und giesst es hierauf in ein Liter Eiswasser ein. Der dadurch erzeugte flockige Niederschlag wird beim Rühren rasch krystallinisch und kann sodann abgesaugt werden.

1) Dissertation S. 37.

Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol, worin die Substanz in der Wärme mässig leicht löslich ist, erhält man 8,3 g fast farbloser derber Krystalle vom Sm. 197—198°. Durch Konzentrieren der Mutterlauge kann man noch eine zweite Krystallisation gewinnen, deren Menge unter Umständen bis zu 1,8 g ausmacht.

Die aus Methylalkohol umkrystallisierte Substanz enthält, wie meine Analyse ergab, 1 Mol. Krystallalkohol. Frei von Krystallösungsmittel erhält man die Verbindung aus Eisessig oder Eisessig Benzolgemisch.

Analyse.

0,2146 g gaben 0,3571 g CO_2 und 0,0596 g H_2O,
0,2427 „ „ 23,2 ccm N bei 20,0°, 732,6 mm,
0,2249 „ „ 0,0808 g AgCl,
0,3621 „ verloren beim Erhitzen auf 110° bis zur Gewichtskonstanz 0,0299 g.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_7N_3Cl+CH_4O$
C=45,38%	45,26%
H= 3,11%	3,04%
N=10,73%	10,59%
Cl= 8,88%	8,92%
CH_4O 8,26%	8,06%

Spaltung der 5-Chlor-3-Nitro-(o-Nitrobenzoyl) anthranilsäure.

1. Spaltung durch Säure.

13 g durch Trocknen bei 120° von Krystallalkohol befreiter Nitrokörper wurden mit 195 ccm konzentrierter Salzsäure zwei Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielten die Einschmelzrohre eine intensiv gelbe Lösung und feine, flache, teilweise von braunem Öl durchtränkte Nadeln. Diese erwiesen sich nach dem Absaugen als fast vollständig

löslich in Ammoniak. Die gelbe Fällung (2,4 g), die Mineralsäure in dieser ammoniakalischen Lösung erzeugte, hielt ich ursprünglich für o-Nitrobenzoesäure, indes fiel schon beim Umkrystallisieren der Substanz auf, dass zum Lösen eine unverhältnismässig grosse Menge Wasser (250 ccm) erforderlich war. Beim Erkalten schied sich nur 1 g in gelben, bei 162° schmelzenden Nadeln wieder aus. Trotz mehrfachen Umkrystallisierens war die dem Präparat zweifelsohne als Verunreinigung anhaftende Gelbfärbung nicht völlig zu beseitigen. Nach dem Schmelzpunkt und dem Ergebnis der Analyse war dieses Spaltungsprodukt 5, 3, 2-Trichlorbenzoesäure (Sm. 163°, Beilstein und Kuhlberg)[1]).

Analyse.

0,1703 g gaben 0,2302 g CO_2 und 0,0230 g H_2O,
0,0631 „ „ 0,1199 g AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_3O_2Cl_3$
C = 36,84%	37,27%
H = 1,51%	1,34%
Cl = 46,98%	47,19%.

Der wässerigen Mutterlauge von der Trichlorbenzoesäure konnten durch Äther 1,3 g unreine o-Nitrobenzoesäure entzogen werden.

Die von dieser ersten Krystallisation abgesaugte salzsaure, ölhaltige Lösung wurde mit Natronlauge versetzt, bis ihre Farbe nach orangerot umschlug und dann mit Wasserdampf behandelt. Es gingen dabei gelbe Öltropfen über, aus denen sich bei starkem Abkühlen einige orangefarbene Nädelchen absetzten (0,1 g). Diese wurden von der wässerigen gelben Flüssigkeit und dem Öl durch Absaugen getrennt.

1) A. 152, 234 (1869).

Sie schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 115°. Durch eine Mischprobe konnten sie als 4-Chlor-2-Nitranilin identifiziert werden.

Das wässerige Filtrat von dieser Substanz schüttelte ich mit Äther aus. Der ätherischen Lösung wurde durch Natronlauge zunächst etwa 1 g Öl entzogen, das sich beim Ansäuern des Alkaliauszuges wieder abschied, sich aber nicht zum Krystallisieren bringen liess. Seine geringe Menge gestattete mir nicht, es der Destillation zu unterwerfen. Es besass einen auffälligen, an Kreosot erinnernden Geruch und charakterisierte sich als Phenol durch die Fähigkeit, mit Alkali und Dimethylsulfat einen alkaliunlöslichen Äther zu geben, der indes auch nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Die Untersuchung der übrigen Spaltungsprodukte führt zu dem Schluss, dass ich da 4,2-Dichlorphenol in Händen gehabt habe.

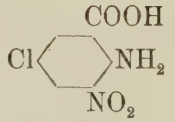
Als ich den Rückstand der ätherischen Lösung im Vakuum destillierte, ging der grösste Teil davon (1 g) bei verhältnismässig niedriger Temperatur als hellgelbes Öl über, während im Destillationskölbchen 4-Chlor-2-Nitranilin zurückblieb, dessen Menge nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin 0,15 g betrug. Das Destillat liess sich durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure entfärben, erlitt aber im übrigen keine Veränderung dabei. Es besass einen ganz indifferenten Charakter, war stark chlorhaltig und erstarrte in einer Kältemischung zu nadeligen Krystallen, die bei 17° schmolzen. Auf Grund dieser Eigenschaften glaube ich die Substanz als 4, 2, 1-Trichlorbenzol ansprechen zu können.

In der Flüssigkeit, die bei der Wasserdampfdestillation zu Beginn der Trennung im Destillationskolben zurückgeblieben war, fand sich noch die Haupt-

menge der zu erwartenden o-Nitrobenzoesäure vor. Sie wurde ausgeäthert; auch sie erwies sich durch eine hartnäckig festhaftende Verunreinigung gelb gefärbt, deren Beseitigung ein mehrmaliges Umkrystallisieren mit Tierkohle nötig machte. Daher betrug die Ausbeute an gereinigter, bei 146—147° schmelzender Säure nur 2,5 g.

2. Spaltung durch Alkali.

17 g krystallalkoholhaltiger Nitrokörper wurden mit 170 ccm 3 n-Kalilauge eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schied sich ein Kaliumsalz in feinen, ziegelroten, voluminösen Nadeln ab, die über Asbest abgesaugt und mit 3 n-Kalilauge nachgewaschen wurden. Das Filtrat lieferte nach weiterem einstündigen Kochen nochmals eine kleine Portion davon, die zusammen mit dem ersten Anteil in Wasser gelöst und durch verdünnte Salzsäure zerlegt wurde. Dabei ergaben sich 3,5 g einer in feinen, dottergelben, in Wasser schwer löslichen Nädelchen krystallisierenden Säure, die sich aus 50%igem Alkohol gut umkrystallisieren lässt. Ihre Analyse zeigt, dass sie die Zusammensetzung einer Chlornitroanthranilsäure hat, die man nach dem Ergebnis der vorstehend beschriebenen Säurespaltung des Nitrokörpers als 5-Chlor-3-Nitro-Anthranilsäure ansprechen muss.



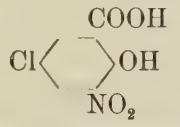
Analyse.

0,1464 g gaben 0,2079 g CO_2 und 0,0299 g H_2O,
0,1680 „ „ 19,7 ccm N bei 20,0° 735,0 mm,
0,2282 „ „ 0,1502 g AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_4N_2Cl$
C = 38,73 %	38,79 %
H = 2,28 %	2,33 %
N = 13,21 %	12,97 %
Cl = 16,27 %	16,37 %

Die Säure ist in der Kälte in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton leicht löslich, weniger in Chloroform, schwer in Ligroin; Wasser und Benzol lösen sie auch heiss nur mässig, hochsiedendes Ligroin sehr schwer, Xylol dagegen ziemlich leicht.

Das Filtrat vom chlornitroanthranilsauren Kali wurde nochmals drei Stunden gekocht und dann angesäuert, worauf ein Teil der in ihm enthaltenen Säuren ausfiel. Ohne vorher zu filtrieren, schüttelte ich mit Äther aus, löste nach Abdampfen des Äthers den Rückstand in Ammoniak und versetzte heiss mit Baryumchlorid. Dabei schied sich ein dunkelrotes, voluminöses, in Wasser sehr schwer lösliches (basisches?) Baryumsalz[1]) der 5-Chlor-3-Nitro-Salicylsäure ab, das beim Zersetzen mit Salzsäure 3,4 g freie Säure ergab.



Sie ist in heissem Wasser verhältnismässig leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten zunächst in feinen, filzigen, die ganze Flüssigkeit durchsetzenden Nadeln ab, die sich bei einigem Stehen in zu Boden sinkende, kompakte, prismatische Stäbchen verwandeln. Die kalt gesättigte wässerige Lösung gibt mit Eisen-

1) Beim Neutralisieren der Chlornitrosalicylsäure mit Baryumkarbonat entsteht ein anderes, gelbliches, in Wasser viel leichter lösliches Baryumsalz.

chlorid eine intensiv dunkelrote Färbung. Zum Umkrystallisieren eignet sich gut Toluol, das in der Wärme ziemlich leicht löst und die Säure beim Erkalten in Büscheln schwach gelblicher Nadeln wieder abscheidet; sie schmelzen bei 164—165°. In Alkohol und in Äther ist die Säure leicht löslich.

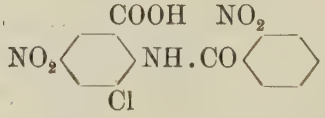
Analyse.

0,1706 g gaben 0,2407 g CO_2 und 0,0282 g H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_7H_4O_5NCl$
C = 38,48%	38,62%
H = 1,85%	1,85%

Das ammoniakalische Filtrat vom Baryumsalz der Chlornitrosalicylsäure wurde wiederum angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterliess beim Abdampfen eine noch unscharf schmelzende und offenbar durch etwas beigemischte Chlornitroanthranilsäure stark gelb gefärbte o-Nitrobenzoesäure. Da sich durch Tierkohle eine Entfärbung nicht erzielen liess, behandelte ich die Suspension der Substanz in konzentrierter Salzsäure zur Entfernung der Chlornitroanthranilsäure in der Kälte mit etwas Natriumnitrit, verdünnte mit etwas Wasser und filtrierte die o Nitrobenzoesäure ab, die nunmehr durch Umkrystallisieren farblos zu erhalten und auf den Sm. 147° zu bringen war.

5-Nitro-3-Chlor-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure.



Man trägt 5 g fein gepulverte Säure B langsam unter Umrühren in 25 ccm reine rauchende, auf —15° abgekühlte Salpetersäure (sp. G. 1,5) ein, lässt die

entstehende Lösung noch $^1/_4$ Stunde in der Kältemischung verweilen und giesst sie dann in $^1/_2$ Liter Eiswasser. Der dabei ausfallende flockige, weiche Niederschlag wird bei einigem Stehen krystallinisch. Man krystallisiert ihn aus wenig Eisessig, der in der Wärme sehr leicht löst, um, und erhält dann 3 g Substanz in Form farbloser Nadeln, die bei 240° schmelzen. Durch Konzentrieren der Eisessigmutterlauge lassen sich nochmals etwa 0,6 g gewinnen.

Die Säure ist in der Kälte auffallend leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform. In der Hitze wird sie von Eisessig leicht, von Benzol, Toluol, Xylol schwer, von hochsiedendem Ligroin sehr schwer aufgenommen.

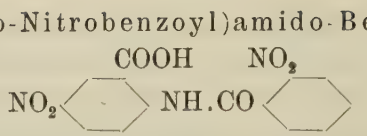
Analyse:

0,1536 g gaben 0,2590 g CO_2 und 0,0314 g H_2O,
0,1456 „ „ 15,4 ccm N bei 20,0° 728,5 mm,
0,1837 „ „ 0,0719 g AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_7N_3Cl$
C = 45,99%	45,95%
H = 2,29%	2,20%
N = 11,81%	11,52%
Cl = 9,68%	9,70%

Eine Spaltung des Nitrokörpers konnte aus Mangel an dem nötigen Material nicht ausgeführt werden. Dass der Versuch, die Nitroverbindung durch Synthese aus o-Nitrobenzoylanthranilsäure zu gewinnen, keinen Erfolg hatte, ist bereits im theoretischen Teil erwähnt; es seien daher hier nur einige Angaben über die bei dieser Gelegenheit ausgeführte Nitrierung der o-Nitrobenzoylanthranilsäure gemacht

5-Nitro-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure.



Man erhitzt 20 g o-Nitrobenzoylanthranilsäure mit 200 ccm reiner konzentrierter Salpetersäure (sp. G. 1,4) sechs Stunden lang in einem siedenden Wasserbad. Die Säure geht dabei zunächst in Lösung, mit der Zeit aber scheidet sich das Nitrierungsprodukt aus. Nach dem Erkalten giesst man den Kolbeninhalt in 1 Liter Wasser, saugt den krystallinischen Niederschlag ab und kocht ihn einmal mit 100 ccm Wasser aus. Das Produkt ist dann rein; denn sein Schmelzpunkt, der bei 261—262° liegt, steigt beim Umkrystallisieren aus Eisessig nicht mehr. Ausbeute 8,5 g[1]).

Die Säure ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, nur Äther, Aceton und Chloroform nehmen sie merklich auf. In der Wärme löst sie sich ziemlich leicht in Eisessig, weniger in Alkohol, kaum in Benzol, Toluol, Xylol; in Ligroin und Wasser ist sie fast unlöslich. Sie scheidet sich aus Eisessig in derben, rautenförmigen Krystallen, aus Salpetersäure in länglichen, sechsseitigen Blättchen ab.

Analyse:

0,1702 g gaben 0,3184 g CO_2 und 0,0440 g H_2O,
0,1499 „ „ 16,9 ccm N bei 21,0° 731,5 mm.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9O_7N_3$
C=51,02%	50,73%
H= 2,89%	2,74%
N=12,60%	12,72%.

1) Bei kürzerem Erhitzen erzielt man eine grössere Rohausbeute, indes enthält das Produkt dann noch beträchtliche Mengen unverändertes Ausgangsmaterial, die durch wiederholtes, mit Verlusten verbundenes Umkrystallisieren entfernt werden müssen.

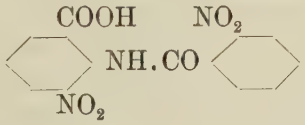
Dass dieses Nitrierungsprodukt die gewünschte 5 Nitrosäure ist, geht daraus hervor, dass sie durch Alkali in o-Nitrobenzoesäure und 5-Nitroanthranilsäure gespalten werden kann.

Erwärmt man die Säure in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen mit 2 n-Kalilauge (auf 1 g Substanz 10 ccm) drei Stunden durch siedendes Wasser, so erhält man beim Erkalten eine Krystallisation von feinen, ziegelroten Nadeln. Diese saugt man über Asbest ab und wäscht sie mit 2 n-Kalilauge nach. Aus dem Filtrat wird durch Mineralsäure o-Nitrobenzoesäure gefällt, die sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser auf den Schmelzpunkt 147° bringen lässt.

Das rote Kaliumsalz löst man in heissem Wasser und zersetzt es dann durch Zugabe verdünnter Salzsäure. Man erhält eine eigelbe Fällung, die beim Umlösen aus heissem Wasser in feinen Nadeln vom Sm. 262—264° krystallisiert. Durch eine Mischprobe wurde dargetan, dass dieses Spaltungsprodukt mit der von Hübner[1]) beschriebenen 5-Nitroanthranilsäure identisch ist.

Erhitzt man bei der eben beschriebenen Spaltung bis zum Sieden der Kalilauge, so ergibt sich an Stelle von Nitroanthranilsäure als Spaltprodukt die entsprechende Nitrosalicylsäure[2]).

3-Nitro-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure.



1) A. 195, 21 (1878).
2) Griess, B. 11, 1730 (1878).

Bei dem Versuch, die Nitrierung der o-Nitrobenzoylanthranilsäure in konzentriert schwefelsaurer Lösung zu bewirken, wurde als Hauptprodukt eine andere Nitrosäure erhalten, die wohl die Nitrogruppe in 3-Stellung enthalten dürfte; denn der Eintritt des Substituenten in eine der beiden m-Stellungen zur Amidogruppe oder in den Nitrobenzoylrest ist ausserordentlich unwahrscheinlich.

Zu einer 40° warmen Lösung von 10 g o-Nitrobenzoylanthranilsäure in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure liess ich unter Turbinieren eine Mischung von 3,8 g konzentrierter Salpetersäure (sp. G. 1,4) und 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure eintropfen. Nachdem das Nitriergemisch eine halbe Stunde lang auf 40° gehalten worden war, kühlte ich es stark ab und turbinierte es in $^1/_2$ Liter Eiswasser ein; der anfänglich halbweiche Niederschlag wurde nach längerem Stehen krystallinisch. Ich saugte ihn ab und kochte ihn, um stark färbende Verunreinigungen zu entziehen, viermal mit je 100 ccm Wasser aus. Dann wurde er getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert, wobei ein kleiner Teil ungelöst zurückbleibt. Ausbeute 5,2 g. Die Säure krystallisiert in reinem Zustande in farblosen Nadeln, die bei 193—194° schmelzen. In heissem Eisessig sind sie leicht löslich, mässig in Benzol, noch weniger in Alkohol. Auch in Äther ist die Säure schwer löslich, fast unlöslich in Ligroin.

Analyse:

0,1139 g gaben 0,2129 g CO_2 und 0,0291 g H_2O,
0,1380 „ „ 15,6 ccm N bei 20,5° 731,0 mm.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9O_7N_3$
C = 50,98%	50,73%
H = 2,86%	2,74%
N = 12,65%	12,72%

5(?)-Oxy-2-(o-Nitrobenzoyl)amido-Benzoesäure.

Die Enstehung dieser Säure bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf o-Nitrobenzaldehyd ist früher wohl deswegen übersehen worden, weil sie in bezug auf Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt grosse Ähnlichkeit mit Säure A aufweist. Auch bildet sie sich nur in verhältnismässig geringer Menge: Bei der Verarbeitung von 100 g o-Nitrobenzaldehyd erhält man etwa 4 g in einheitlichem Zustand. Sie scheidet sich bei der durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig[1]) zu bewirkenden Trennung der Säuren A und B zusammen mit der ersten Portion von Säure B aus und wird von dieser am besten dadurch gesondert, dass man die Krystallisation, ohne vorher zu filtrieren, mit der Eisessigmutterlauge auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis alle Säure B wieder in Lösung gegangen ist. Die Oxynitrobenzoylanthranilsäure, deren derbe Krystalle von den feinen Nadeln der Säure B leicht zu unterscheiden sind, bleibt hierbei ungelöst zurück, sie wird von der heissen Flüssigkeit rasch abgesaugt. Aus Eisessig, der sie beim Kochen nur mässig aufnimmt, krystallisiert sie in vierseitigen, an beiden Enden zugespitzten Stäbchen. Beim Erhitzen schmilzt sie unscharf unter lebhafter Zersetzung und starker Braunfärbung bei ca. 255—260°.

Analyse:

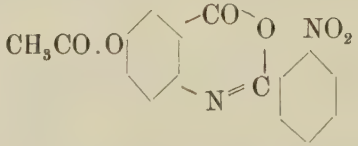
0,1792 g gaben 0,3657 g CO_2 und 0,0536 g H_2O,
0,1732 „ „ 14,3 ccm N bei 18,0° 729,9 mm.

---

1) K. Haas, Dissertation S. 28.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6N_2$
C = 55,65 %	55,61 %
H = 3,35 %	3,34 %
N = 9,30 %	9,27 %

Acetylverbindung des 5(?)-Oxy-(o Nitrobenzoyl)-anthranilsäurelaktons.



1,65 g Oxy-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid zehn Minuten lang am Rückflusskühler gekocht. Die erhaltene Lösung erstarrte nach einiger Zeit zu einem Brei feiner Nadeln, die abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wurden. Ausbeute 1,12 g. Nach dem Umkrystallisieren aus der fünffachen Menge Eisessig wiesen sie den Sm. 167° auf. Sie sind in der Wärme ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, noch leichter in Benzol.

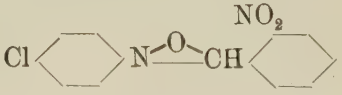
Analyse:

0,1883 g gaben 0,4055 g CO_2 und 0,0540 g H_2O,
0,1439 „ „ 13,2 ccm N bei 15,4° 722,0 mm.

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6N_2$
C = 58,73 %	58,87 %
H = 3,21 %	3,09 %
N = 8,86 %	8,61 %

Kondensation von Nitrosobenzol mit o-Nitrobenzaldehyd durch Chlorwasserstoff.

p-Chlorphenyl-o-Nitrobenzal-Isoxim.



Eine Lösung von 10 g Nitrosobenzol und 16 g o-Nitrobenzaldehyd in 50 ccm Eisessig wurde unter guter Kühlung durch Kältemischung mit trockner gasförmiger Salzsäure gesättigt und dann über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Die bis zum andern Tag eingetretene Krystallisation, bestehend aus feinen Nadeln und dicken, undurchsichtigen, gelblichbraunen, olivinähnlichen Krystallen, behandelte ich nach dem Absaugen mit wenig Äther, wobei die feinen Nadeln in Lösung gingen. Die ätherische Lösung ergab beim Verdunsten einen Rückstand, der, aus Alkohol umkrystallisiert, 0,8 g betrug und den Sm. 145—150° aufwies: p, p'-Dichlor-Azoxybenzol[1]). Die Hauptmenge des Reaktionsprodukts blieb in Eisessig gelöst und wurde aus ihm durch Wasser zunächst als zähflüssige Masse ausgefällt, die bei längerem Stehen in der Kälte halbfest wurde. Ich verrieb sie nach dem Absaugen mit etwas Äther, wobei die Schmieren in Lösung gingen und ein bräunlichgelbes krystallinisches Pulver zurückblieb, das ebenso wie die oben erwähnten olivinähnlichen, wohl das Chlorhydrat darstellenden Krystalle beim Umkrystallisieren aus Alkohol intensiv gelbe, rhombische Blättchen lieferte. Ausbeute insgesamt 7,6 g. Sie werden schon in der Kälte leicht von Chloroform und Benzol, beträchtlich noch von Eisessig, sehr wenig von Äther aufgenommen. In der Wärme lösen sie sich ziemlich leicht in Alkohol, wenig in Ligroin (Sd. 100—140°). Ihr Schmelzpunkt liegt bei 145—146°.

Analyse.

0,1806 g gaben 0,3745 g CO_2 und 0,0538 g H_2O,
0,2275 „ „ 20,4 ccm N bei 20,5° 742,7 mm
0,2300 „ „ 0,1207 g AgCl.

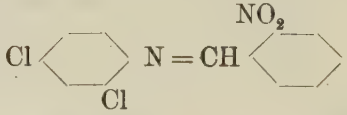
1) Bamberger, Büsdorf und Szolaysky, B. 32, 219, 220 (1899).

Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_9O_3N_2Cl$
C=56,55%	56,40%
H= 3,33%	3,28%
N=10,19%	10,15%
Cl=12,98%	12,82%

Darstellung des Isoxims aus o-Nitrobenzaldehyd und p-Chlor-Phenylhydroxylamin.

In eine heisse Lösung von 3,6 g o Nitrobenzaldehyd in 25 ccm Alkohol wurden 3,4 g p-Chlor-Phenylhydroxylamin[1]) eingetragen. Nach vierstündigem Stehen war die Masse zu einem Brei orangegelber Krystalle erstarrt, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Ausbeute 6 g, Sm. 141—142°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte sich, dass die Substanz nicht ganz einheitlich war, sondern eine geringe Menge flacher farbloser Nadeln beigemischt enthielt. Die Krystallisation wurde daher dreimal mit je 25 ccm Äther ausgezogen, wobei 4,5 g Substanz zurückblieben, die jetzt den Sm. 145° aufwies. Durch eine Mischprobe wurde ihre Identität mit dem Kondensationsprodukt aus Nitrosobenzol, o-Nitrobenzaldehyd und Chlorwasserstoff nachgewiesen.

Überführung des Isoxims in o-Nitrobenzal-4,2-Dichloranilin.



1) Bei der Darstellung von p-Chlor-Phenylhydroxylamin, nach den Angaben von Bamberger und Ham, B. 42, 3581 (1909), stellte sich heraus, dass zur Reduktion von 30 g p-Chlor-Nitrobenzol statt der von der Vorschrift geforderten 70 g Zinkstaub nur ca. 40 g nötig waren. Der von mir verwendete Zinkstaub war ungefähr 80%ig.

1. Durch Salzsäure.

Übergiesst man fein gepulvertes Isoxim mit konzentrierter Salzsäure (sp. G. 1,4), so geht es zunächst unter Verschwinden der gelben Farbe in Lösung. Alsbald scheiden sich feine, voluminöse, farblose Nadeln eines Salzsäureadditionsproduktes ab, die sich bei einigem Stehen in derbere, prismatische Krystalle umwandeln. Verdünnt man nun aber unter Vermeidung von Erwärmung mit Wasser, so wird das Isoxim regeneriert. Anders dagegen beim Erhitzen mit Salzsäure:

A. 1 g Isoxim wurde mit 10 ccm eines Gemisches gleicher Volumina konzentrierter Salzsäure und Wasser unter öfterem Umschütteln 10 Minuten lang auf einem kochenden Wasserbad erwärmt. Dabei verflüssigte sich das Isoxim rasch zu einem schweren, dunklen Öl. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch mit 10 ccm Wasser verdünnt und einige Stunden in der Kälte stehen gelassen. Die aus feinen Nädelchen bestehende Ausscheidung, die sich dann vorfand, betrug 0,9 g[1]). Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin bei 138—140°. Die Substanz ist in der Kälte ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, mässig in Äther und Aceton. Zum Umkrystallisieren können ausser hochsiedendem Ligroin, das sie nur mässig aufnimmt, auch Alkohol und Eis-

1) Dem salzsauren Filtrat kann durch Äther noch eine unbedeutende Quantität desselben Körpers entzogen werden, während in der wässerigen Lösung geringe Mengen einer mit Wasserdampf flüchtigen, zwischen 63° und 70° schmelzenden, anilinähnlich riechenden Base verbleiben, die nicht 4,2-Dichloranilin ist. Dagegen erhält man von diesem eine Kleinigkeit bei der nachfolgend beschriebenen Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Isoxim.

essig dienen, die in der Wärme leicht lösen. Den feinen, am Licht sich rasch rötenden Nadeln, die sich aus diesen Lösungen ausscheiden, sind mitunter derbere Krystalle beigemengt, die aber nur eine andere Form desselben Körpers darstellen.

Analyse.

0,1666 g gaben 0,3235 g CO_2 und 0,0420 g H_2O,
0,1384 „ „ 11,7 ccm N bei 17,3° 739,2 mm,
0,1667 „ „ 0,1618 g AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8O_2N_2Cl_2$
C=52,96%	52,87%
H= 2,82%	2,73%
N= 9,67%	9,52%
Cl=24,00%	24,03%

B. In eine Lösung von 5 g Isoxim in 25 ccm heissem Eisessig wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbad eine Viertelstunde lang ein lebhafter Strom trockner gasförmiger Salzsäure eingeleitet. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung 0,8 g Substanz in Form von schwach gelblichen Nadeln ab; aus der Mutterlauge wurden weitere 2,5 g desselben Körpers durch Wasser ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin konnte ihre Identität mit dem aus Isoxim und wässeriger Salzsäure erhaltenen Körper durch Mischprobe und Vergleich der übrigen Eigenschaften festgestellt werden.

2. Durch Phosphorpentachlorid.

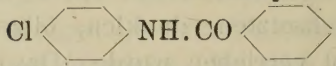
2,5 g Isoxim, in 20 ccm Chloroform gelöst, wurden zunächst unter Kühlung mit 3 g Phosphorpentachlorid versetzt. Nach einstündiger Einwirkung wurde das Reaktionsgemisch ohne Rücksicht auf die entstandene Ausscheidung zur Zerstörung der Phosphorchloride

mit Eiswasser behandelt. Die getrocknete Chloroformlösung ergab beim Verdunsten einen mit nadeligen Krystallen durchsetzten, dunklen, öligen Rückstand, der mit Alkohol verrieben wurde. Das darin Schwerlösliche, wie auch das aus der alkoholischen Mutterlauge durch Wasser Ausgefällte und auf Ton Abgepresste, war identisch mit dem bei den vorhergehenden Versuchen erhaltenen Körper.

Kleine Mengen dieser Substanz entstanden bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Chloroformlösung des Isoxims, doch wurde hierbei der grösste Teil des angewandten Ausgangskörpers unverändert wiedergewonnen; es erscheint mir daher wohl möglich, dass Phosphoroxychlorid für sich eine Veränderung des Isoxims nicht herbeiführen kann und diese bei meinen Versuchen nur veranlasst worden war durch den im Phosphoroxychlorid enthaltenen Chlorwasserstoff.

Wie im theoretischen Teil näher ausgeführt ist, bezweckten diese Versuche eine Umlagerung des Isoxims in ein Säureanilid. Dass der erhaltene Körper nicht das erwartete p-Chloranilid der o Nitrobenzoesäure ist, ergab sich schon aus dem Analysenresultat. Dieses weist vielmehr darauf hin, dass hier ein o-Nitrobenzaldichloranilin vorliegt. Ich habe daher 1,5 g o-Nitrobenzaldehyd und 1,6 g 4,2-Dichloranilin, in je 15 ccm heissem Alkohol gelöst, aufeinander einwirken lassen. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches scheiden sich 1,6 g fast farbloser, feiner Nadeln vom Sm. 138—140° ab, vermischt mit einigen derberen Krystallen vom gleichen Schmelzpunkt. Durch Einengen der Mutterlauge konnten noch 0,6 g desselben Körpers gewonnen werden; er war mit dem aus dem Isoxim erhaltenen Produkt identisch.

4-Chlor-(o-Nitrobenzoyl)anilin.



Noch ehe die Zusammensetzung und Konstitution des aus dem Isoxim erhaltenen Umwandlungsproduktes festgestellt war, hatte ich mir ein Vergleichspräparat für das irrtümlicherweise erwartete Säureanilid dargestellt. Da die Verbindung bis jetzt noch nicht beschrieben worden ist, seien hier kurz einige Angaben über ihre Darstellung und ihre Eigenschaften gemacht.

13 g p-Chloranilin und 9,4 g o-Nitrobenzoylchlorid werden in je 50 ccm absolutem Äther gelöst und zusammengegeben. Den sofort ausfallenden weissen Niederschlag, ein Gemisch von Säureanilid und salzsaurem p-Chloranilin, saugt man ab und zieht letzteres durch Wasser aus. Das in Wasser Unlösliche (12 g) krystallisiert aus Alkohol in farblosen, breiten, glänzenden Nadeln, die bei 182—183° schmelzen. Auch wenig Eisessig kann zum Umkrystallisieren benutzt werden. In Chloroform und Ligroin ist die Substanz auch in der Wärme schwer löslich, Benzol und besonders Aceton nehmen sie schon in der Kälte reichlich auf.

Analyse.

0,1736 g gaben 0,3580 g CO_2 und 0,0514 g H_2O,
0,1439 „ „ 13,2 ccm N bei 15,4° 722,0 mm,
0,2010 „ „ 0,1027 g AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_9O_3N_2Cl$
C=56,24%	56,41%
H= 3,31%	3,28%
N=10,31%	10,13%
Cl=12,63%	12,82%